

L1 ANSWER 1 OF 1 HCA COPYRIGHT 2006 ACS on STN

AN 84:164120 HCA Full-text

ED Entered STN: 12 May 1984

TI Selective separation of acetylene from a crude hydrogen chloride-containing gas mixture resulting from the splitting of 1,2-dichloroethane to vinyl chloride

IN Vollheim, Gerhard; Raebisch, Gerhard; Malitius, Horst; Kuehn, Wenzel; Riadl, Josef

PA Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vorm. Roessler, Fed. Rep. Ger.

SO Ger. Offen., 14 pp.

CODEN: GWXXEX

DT Patent

LA German

IC C07C

CC 23-2 (Aliphatic Compounds)

Section cross-reference(s): 35, 67

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PT	DE 2438153	A1	19760219	DE 1974-2438153	19740808 <--
FRAI	DE 1974-2438153	A	19740808		

CLASS

PATENT NO.	CLASS	PATENT FAMILY CLASSIFICATION CODES
DE 2438153	IC	C07C
	IPCI	C07C0021-06; C07C0021-00 [C*]; C07C0011-24; C07C0011-00 [C*]
	IPCR	B01J0023-40 [I,A]; B01J0023-40 [I,C*]; B01J0035-00 [I,C*]; B01J0035-10 [I,A]; C01B0007-00 [I,C*]; C01B0007-07 [I,A]; C07C0017-00 [I,C*]; C07C0017-38 [I,A]

AB Acetylene in >99.5 volume % gaseous HCl, from dehydrochlorination of $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, was selectively hydrogenated to C_2H_4 over a fixed-bed Pd-SiO₂ catalyst of low porosity. Thus, a mixture containing >99.5 volume % HCl, 2220 volume ppm C_2H_2 , 120 volume ppm C_2H_4 , and <3 volume ppm C_2H_6 was fed continuously at 10 m³/hr with 0.8 l./hr H at 6.5-6.7 atm and 130-40° over the above catalyst; after 140-day operation, the exit gas contained C_2H_2 9, C_2H_4 1,540, and C_2H_6 230 volume ppm. The processed gases were suitable for recycling, and the catalyst was easily regenerated, as there was very little carbonization as compared to conventional porous catalysts.

ST acetylene selective hydrogenation catalyst

IT Hydrogenation catalysts

(palladium-silica of low porosity as selective, for acetylene in hydrogen chloride purification)

IT 75-01-4P, preparation

RL: PREP (Preparation)

(by-product hydrogen chloride purification in)

IT 7440-05-3, uses and miscellaneous

RL: CAT (Catalyst use); USES (Uses)

(catalysts from silica and, of low porosity, for selective hydrogenation of acetylene)

IT 7647-01-0P, preparation

RL: PREP (Preparation)

(purification of gaseous, selective hydrogenation of acetylene in)

IT 74-86-2, reactions

RL: RCT (Reactant); RACT (Reactant or reagent)

(selective hydrogenation of, in gaseous hydrogen chloride purification)

L10 ANSWER 1 OF 1 WPIX COPYRIGHT 2006 THE THOMSON CORP on STM

AN 1976-15140X (09) WPIX Full-text

TI Selective acetylene removal from hydrogen chloride - by hydrogenation at platinum metal catalyst on non-porous silica-containing carrier.

DC A41 E16 E17 E36

FA (DEGS) DEUT GOLD & SILBER AG

CYC 1

PI DE 2438153 A 19760219 (197609)* <--

PRAI DE 1974-2438153 19740808

IC C07C011-24; C07C021-06

AB DE 2438153 A UPAB: 19930901

C2H2 is selectively removed from HCl-containing gas mixture (A) remaining after vinyl chloride separation from 1,2-dichloroethane decompsn. prod. by treating (A) with an H2-containing gas at a catalyst consisting of (a) a chemically inert pore-deficient carrier containing >50 (>95) weight% SiO2, having average grain dia.>0.3 (1-10) especially 4-5 mm, a BET-surface <5(<3)m2/g and an average pore volume <0.01 ml/g, and (b)>0.01 (0.05-0.3) especially 0.12-0.18 weight%, w.r.t. total catalyst weight, of >=1 Pt metal, prcf. Pd. The HCl is suitable for use in chlorination reactions, e.g. for 1,2-dichloroethane preparation

FS CFI

FA AB

MC CPI: A01-D12; E10-H02J; E31-B03

51

Int. Cl. 2:

C 07 C 21-06

19 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

C 07 C 11-24

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 24 38 153 A1

11

Offenlegungsschrift 24 38 153

21

Aktenzeichen:

P 24 38 153.1

22

Anmeldetag:

8. 8. 74

43

Offenlegungstag:

19. 2. 76

30

Unionspriorität:

42 33 31

64

Bezeichnung:

Verfahren zur selektiven Entfernung von Acetylen aus dem bei der
1,2-Dichloräthan-Spaltung zu Vinylchlorid anfallenden
Rohchlorwasserstoff enthaltenden Gasgemisch

71

Anmelder:

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler,
6000 Frankfurt

72

Erfinder:

Vollheim, Gerhard, Dipl.-Chem. Dr., 6450 Hanau;
Kabisch, Gerhard, Dipl.-Chem. Dr., Malitius, Horst; 7889 Beuggen;
Köhn, Wenzel, Dipl.-Chem. Dr.; Riedl, Josef, Dipl.-Chem. Dr.;
8261 Burgkirchen

IV CCI 00 47 177

ORIGINAL INSPECTED

D 2.76 609 808/1070

7/100

2438153

DEUTSCHE GOLD- UND SILBER-SCHIEDANSTALT VORMALS ROESSLER
6000 Frankfurt am Main, Weissfrauenstrasse 9

Verfahren zur selektiven Entfernung von Acetylen aus dem bei
der 1,2-Dichloräthan-Spaltung zu Vinylchlorid anfallenden
Rohchlorwasserstoff enthaltenden Gasgemisch

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Entfer-
nung von Acetylen aus dem bei der Vinylchloridherstellung
durch Spaltung von 1,2-Dichloräthan entstehenden und nach
der Abtrennung des Vinylchlorids verbleibenden, überwiegend
Chlorwasserstoff enthaltenden Gasgemisch.

Vinylchlorid wird entweder rein thermisch, d.h. ohne Anwesen-
heit von Katalysatoren, oder in Gegenwart von Katalysatoren
bei höherer Temperatur aus 1,2-Dichloräthan unter Abspaltung
von Chlorwasserstoff hergestellt. Nach Abtrennung der Haupt-
menge des Vinylchlorids fällt ein Chlorwasserstoffgas an, das
die folgende ungefähre Zusammensetzung hat:

> 99,5	Vol %	Chlorwasserstoff
1.500 - 2.500	Vppm	Acetylen
50 - 300	"	Vinylchlorid
100 - 200	"	Äthylen
50 - 100	"	Methan

Vor dem Einsatz dieses Chlorwasserstoffs für Chlorierungs-
reaktionen ist es erforderlich, in einer Zwischenstufe den
störenden Acetylengehalt des Gasgemisches möglichst weitgehend
zu entfernen.

Dies geschieht beispielsweise durch katalytische Hydrierung,
wobei das angewandte Verfahren die folgenden Erfordernisse

609808/1070

2438153

- 2 -

erfüllen soll:

Es soll möglichst selektiv das Acetylen entfernen. Selbst bei hohen Querschnittsbelastungen im Katalysatorbett soll der Acetylengehalt des Chlorwasserstoffes auf anlagenbedingte Werte unter 30 Vppm gebracht werden. Eine Anlagerung von Chlorwasserstoff an Acetylen soll durch günstige Einstellung der Verfahrensparameter vermieden werden, da das entstehende Vinylchlorid leicht polymerisiert und den zum Verfahren notwendigen Katalysator vergiftet. Vinylchlorid reagiert mit Chlor ebenso wie Äthylen. Es bildet dabei aber unerwünschte Nebenprodukte. Um Schwankungen im Gesamt-Verfahren zu vermeiden, sollen die Hydrierbedingungen, wie z.B. Druck, Temperatur, Durchsatz, möglichst konstant gehalten werden können.

Es ist bekannt, ein Verfahren zur selektiven Entfernung von Acetylen aus dem bei der Vinylchloridherstellung durch Spaltung von 1,2-Dichloräthan entstehenden und nach der Abtrennung des Vinylchlorids verbleibenden, überwiegend Chlorwasserstoff enthaltenden Gasgemisch anzuwenden, bei dem man das Gasgemisch an einem Festbettkatalysator, der die folgenden charakteristischen Kenndaten aufweist, mit einem wasserstoffhaltigen Gas behandelt:

Trägermaterial:	Aktivtonerde
Aktives Metall:	Palladium
BET-Oberfläche:	50 - 300 m ² /g
Pd-Gehalt :	0,1 - 0,2 Gew.%
Korngrösse Ø :	1 - 3 mm (Strangpresslinge)

Das Verfahren gemäss dem Stand der Technik liefert aber, z.B. durch Acetylenabbau zu Russ oder durch Vinylchloridbildung, Nebenprodukte, die zu Kohlenstoff- bzw. Teer-Ablagerung auf dem Festbettkatalysator führen. Der Festbettkatalysator muss nach und nach härter werdenden Reaktionsbedingungen, wie z.B. einer steigenden Hydriertemperatur, ausgesetzt werden, um seine Wirksamkeit zu erhalten, bis nach ca. 9 - 12 Monate diese Bedingungen Werte erreichen, die eine Erneuerung des Festbettkatalysators erforderlich machen.

- 3 -

609808/1070

2438153

- 3 -

Eine Regenerierung des verbrauchten Festbettkatalysators ist unwirtschaftlich. Ebenso unwirtschaftlich ist die Edelmetallrückgewinnung, da die Palladiumgehalte zu niedrig sind.

Es ist nun überraschenderweise gefunden worden, dass die geschilderten Nachteile des bekannten Verfahrens durch ein Verfahren zur selektiven Entfernung von Acetylen aus dem bei der Vinylchloridsynthese durch Spaltung von 1,2-Dichloräthan entstehenden und nach der Abtrennung des Vinylchlorids verbleibenden, überwiegend Chlorwasserstoff enthaltenden Gasgemisches überwunden werden können, wenn man das Gasgemisch an einem Katalysator aus einem chemisch inerten porenarmen Trägermaterial mit einem Gehalt von über 50 Gew.-% SiO_2 eines mittleren Korndurchmessers oberhalb 0,3 mm, einer BET-Oberfläche unter $5 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem mittleren Porenvolumen unterhalb 0,01 ml/g, auf welchem, bezogen auf das Gewicht des gesamten Katalysators, mehr als 0,01 Gew.-% von mindestens einem Metall aus der Gruppe der Platinmetalle aufgebracht ist, mit einem wasserstoffhaltigen Gas behandelt.

Das Verfahren kann in weiten Bereichen für Temperatur, Druck und Durchsatz ausgeführt werden.

Eine besonders wirtschaftliche Betriebsweise hinsichtlich des Gesamtverfahrens zur Spaltung von 1,2-Dichloräthan sieht vor, das Gasgemisch in einem Temperaturbereich von 70 bis 200°C , insbesondere zwischen 120°C und 170°C mit wasserstoffhaltigem Gas zu behandeln, wobei zweckmässig Drucke von Normaldruck bis 10 atü, vorzugsweise von 6 bis 7 atü angewendet werden.

Das Verhältnis von Wasserstoff zu Acetylen kann zwischen 1 : 1 und 6 : 1, vorzugsweise zwischen 4 : 1 und 5 : 1 liegen.

Für das Verfahren erforderliche Festbettkatalysator kann ein Trägermaterial aus mindestens 95 Gew.-% SiO_2 , vorzugsweise Kies, mit einer BET-Oberfläche von weniger als $3 \text{ m}^2/\text{g}$, einem mittleren Korndurchmesser von 1 bis 10 mm, vorzugsweise 4 - 5 mm sein, auf das das zweckmässigerweise verwendete Aktivmetall Palladium in einer möglichen Konzentration von 0,05 bis 0,3 Gew.-%, bevorzugt 0,12 bis 0,18 Gew.-%, aufgetragen ist.

609808/1070

- 4 -

- 4 -

2438153

Der für das Verfahren erforderliche Katalysator kann hergestellt werden, indem man z.B. das gut gewaschene und getrocknete Trägermaterial mit einer Palladiumchloridlösung benetzt, die Chloridlösung auf dem Trägermaterial durch Erwärmen eintrocknet und schliesslich eine Reduktion durch Überleiten von Wasserstoff vornimmt. Zweckmässigerweise führt man die genannten Einzelstufen hintereinander in einer einzigen Apparatur (z.B. in einer heizbaren Drehtrommel) bei Temperaturen im Bereich von 50 - 150° C, drucklos bzw. bei leicht erhöhtem Druck durch.

Das Trägermaterial kann dabei in Form von Füllkörpern (wie Raschigringen, Berlsätteln, Kugeln) oder in unregelmässiger Form (z.B. Granulaten) zum Einsatz kommen. Bevorzugt wird als Trägermaterial ein feldspatarmer Kies, der in grosser Menge im Handel, z.B. als Filterkies, erhältlich ist.

Als chemisch inert wird das Trägermaterial deswegen bezeichnet, weil es beim Ablösen des Platingruppenmetalls, z.B. mit einem Chlorwasserstoff-H₂O₂-Gemisch, nicht angegriffen wird. Dies ist bei einer eventuellen Aufarbeitung eines verbrauchten Katalysators besonders vorteilhaft.

Überraschenderweise zeigt sich das erfindungsgemässe Verfahren unter Verwendung eines oberflächen- und porenarmen SiO₂-haltigen Festbettkatalysators wesentlich wirksamer als das Verfahren nach dem Stand der Technik.

Dieses Verhalten widerspricht der bisherigen allgemeinen Ansicht, dass Katalysatoren mit Trägermaterialien hoher BET-Oberflächen und hoher Porenvolumina maximal wirksam und selektiv sind.

Das erfindungsgemässe Verfahren kann, -gleiche Hydriertemperaturen vorausgesetzt- den Acetylengehalt des Rohchlorwasserstoffs für lange Zeit noch unter dem erwünschten, anlagenbedingten Grenzwert von 30 Vppm halten, während bei dem Verfahren gemäss dem Stande der Technik der störende Acetylengehalt nach kurzer Zeit über 70 Vppm liegt.

- 5 -

609808/1070

- 5 -

2438153

Die gewünschte Hydrierung von Acetylen zu Äthylen wird von Anfang an wesentlich selektiver katalysiert als in dem Verfahren gemäss dem Stande der Technik. Die unerwünschte Anlagerung von Chlorwasserstoff an Acetylen kann durch das Verfahren gemäss Erfindung bedeutend verringert werden. Der Temperaturbereich des Versuchsreaktors kann während einer sehr langen Betriebsperiode zwischen 130° und 140° C konstant gehalten werden.

Eine Regenerierung des im erfindungsgemässen Verfahren verbrauchten Festbettkatalysators ist wirtschaftlich lohnend und technisch leicht durchzuführen. Die Standzeit des Festbettkatalysators in dem Verfahren gemäss Erfindung ist um ein mehrfaches länger wie diejenige des bekannten Katalysators.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird anhand des Ausführungsbeispiels 2 näher erläutert. Dieses wird dem Beispiel 1, welches das Verfahren gemäss dem Stand der Technik schildert, gegenübergestellt.

Beispiel 1 (Verfahren gemäss dem Stand der Technik):

Durch einen Pilot-Reaktor aus Edelstahl mit den Abmessungen

Innendurchmesser: 12,5 cm

Länge: 130,0 cm

Nutzvolumen: 15 l

werden stündlich 10 N m³ eines Rohchlorwasserstoff-Gases der ungefähren Zusammensetzung:

	99.5	Vol.-% Chlorwasserstoff
1500 - 2500		Vppm Acetylen
50 - 300		Vppm Vinylchlorid
100 - 200		Vppm Äthylen
50 - 100		Vppm Methan

aus dem Verfahren zur Herstellung von Vinylchlorid durch

- 6 -

- 6 -

2438153

Spaltung von 1,2-Dichloräthan geleitet. Im Reaktor wird der Druck im Bereich von 6,5 - 6,7 atü konstant gehalten. Im Reaktoreingang und im Reaktorausgang wird laufend die Gaszusammensetzung und die Temperatur des Gases gemessen.

Der Reaktor ist mit dem Festbettkatalysator gemäss dem bekannten Verfahren (5 1) gefüllt.

Dieser hat die Kenndaten: Trägermaterial: Aktivtonerde

Aktives Metall: Palladium

BET-Oberfläche: 50 - 300 m²/g

Pd -Gehalt: 0,1 - 0,2 Gew.%

Korngrösse 1 - 3 mm (Strangpresslinge).

Zusätzlich werden zu dem Rohchlorwasserstoff 0,8 Nm³/h Wasserstoff in den Reaktor eindosiert. Eine Menge, die etwa 3 mal so hoch ist, wie die im Rohchlorwasserstoff enthaltene Acetylenmenge. Die Gesamtbetriebsdauer beträgt 140 Tage. Der gereinigte Chlorwasserstoff wird zur 1,2-Dichloräthan-Herstellung weiterverwendet.

Beispiel 2 (Verfahren gemäss Erfindung):

Durch einen Pilot-Reaktor aus Edelstahl mit den Abmessungen

Innendurchmesser: 12,5 cm

Länge: 130,0 cm

Nutzvolumen: 15 l

werden stündlich 10 Nm³ eines Rohchlorwasserstoffgases der Zusammensetzung:

99,5	Vol.-% Chlorwasserstoff
1500 - 2500	Vppm Acetylen
50 - 300	Vppm Vinylchlorid
100 - 200	Vppm Äthylen
50 - 100	Vppm Methan

aus dem Verfahren zur Herstellung von Vinylchlorid durch Spaltung von 1,2-Dichloräthan geleitet. In dem Reaktor wird

- 7 -

609808/1070

- 7 -

2438153

der Druck im Bereich von 6,5 - 6,7 atü konstant gehalten.
Im Reaktoreingang wird laufend die Gaszusammensetzung und die Temperatur des Gases gemessen.

Der Reaktor ist mit dem Festbettkatalysator gemäss dem Verfahren der Erfindung (5 1) gefüllt. Zusätzlich werden zu dem Rohchlorwasserstoff 0,8 NI/h Wasserstoff in den Reaktor eindosiert. Eine Menge, die etwa 3 mal so hoch ist, wie die im Rohchlorwasserstoff enthaltene Acetylenmenge. Die Gesamtbetriebsdauer beträgt 140 Tage. Der gereinigte Chlorwasserstoff wird zur 1,2-Dichloräthan-Herstellung weiterverwendet.

Ein Vergleich der beiden Beispiele ist aus der Gegenüberstellung der Ergebnisse in der Tabelle 1 möglich.

- 8 -

609808/1070

- 8 -

2438153

Tabelle 1: (Teil a)

Testbed-	Katalysator-Form	Dimension	Beispiel 1		Beispiel 2	
			Verfahren nach dem Stande der Technik	erfindungs-gemäßes Ver-fahren	Bruch	
Eingesetzter Misch-Katalys.	" -Korngröße	mm	Strangpreßlinge	4-5	4-5	
	" -Oberfläche	m ² /g	220	<3	<3	
	Trägermaterial		Aktivtonerde	Kies		
Acetylen- Gehalt	Pd-Gehalt auf Träger	Gew. %	0.20	0.15	0.15	
	Im Eingang	Vppm	2.220	2.220	2.220	
	Im Ausgang nach 1. Tag	"	<3	<3	<3	
Äthylen- Gehalt	" " 140. "	"	73	9	9	
	Im Eingang	Vppm	120	120	120	
	Im Ausgang nach 1. Tag	"	100	5.330	5.330	
Äthan- Gehalt	" " 140. "	"	810	1.540	1.540	
	Im Eingang	Vppm	<3	<3	<3	
	Im Ausgang nach 1. Tag	"	1.160	340	340	
	" " 140. "	"	210	230	230	

- 9 -

609808/1070

2438153

Tabelle 1 (Teil b)

Dimension Beispiel 1 Beispiel 2

Im Eingang	Vppm	<3	<3
Im Ausgang nach 1. Tag	"	nicht bestimmt	nicht bestimmt
" " " 140. "	"	395	155
Im Eingang	°C	130	130
Im Ausgang nach 1. Tag	"	130	130
" " " 140. "	"	155	138
Aussehen	"	Stark verrust u. verklebt	praktisch unverändert
C-Gehalt	Gew. %	25.0	0.2
Glühverlust (1 h 500°C)	Gew. %	44.0	1.5
Regenerierbarkeit		unwirtschaftl.	leicht möglich
Pd-Rückgewinnung		unwirtschaftl.	" "

Katalysatorregenerierung
Schichten n. 140 g.
Temperatur
Vinylen-
Eigenschaften

- 10 -

2438153

Entgegen den Erwartungen, die gegenüber dem Verfahren gemäss dem Stande der Technik gebegt worden sind, zeigt das Verfahren gemäss der Erfindung die weitaus besseren Versuchsergebnisse.

So kann der Acetylengehalt im Beispiel 2 auch nach 140 Tagen noch unter dem erwünschten anlagebedingten Grenzwert von 30 Vppm gehalten werden, während im Beispiel 1 (Stand der Technik) dieser Acetyलगrenzwert bereits nach 90 Tagen überschritten wird.

Die erwünschte Hydrierung von Acetylen zu Äthylen ist in dem Beispiel 2 von Anfang an wesentlich selektiver als im Beispiel 1.

Die unerwünschte Anlagerung von Chlorwasserstoff an Acetylen ist im Beispiel 1 wesentlich stärker als im Beispiel 2.

Die Versuchstemperatur kann im Beispiel 2 während der 140 Tage Versuchsdauer konstant zwischen 130 - 140° C gehalten werden, während sie im Beispiel 1 nach und nach bis auf 155° C erhöht werden muss.

Aus den laufend registrierten Messwerten kann abgeschätzt werden, dass der Festbettkatalysator des erfindungsgemässen Verfahrens (Beispiel 2) mindestens eine 3 mal so lange Standzeit hat wie der Festbettkatalysator gemäss dem Verfahren nach dem Stande der Technik.

Besonders eindrucksvoll ist ein Vergleich der Festbettkatalysatoren nach 140 Tagen Versuchszeit: Der Festbettkatalysator des Beispiels 1 ist stark verrusst und verklebt.

Versuche zur Regenerierung des Festbettkatalysators sind fehlgeschlagen, und es zeigt sich, dass eine Palladiumrückgewinnung aus dem verbrauchten Festbettkatalysator wegen

- 11 -

609808/1070

- 11 -

2438153

des geringen Palladium-Gehaltes in wirtschaftlicher Weise nicht durchgeführt werden kann.

Dagegen ist nach derselben Zeit der Festbettkatalysator des Beispiels 2 (Verfahren gemäss Erfindung) unverändert und annähernd genauso wirksam wie ein frischer Festbettkatalysator. Eine Regenerierung nach längerem Betrieb erweist sich als leicht möglich. Auch kann das Palladium leicht und wirtschaftlich lohnend aus dem verbrauchten Katalysator zurückgewonnen werden.

- 12 -

609808/1070

2438153

- 12 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur selektiven Entfernung von Acetylen aus dem bei der Vinylchloridherstellung durch Spaltung von 1,2-Dichloräthan entstehenden und nach der Abtrennung des Vinylchlorids verbleibenden, überwiegend Chlorwasserstoff enthaltenden Gasgemisch, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gasgemisch an einem Katalysator aus einem chemisch inerten porenarmen Trägermaterial mit einem Gehalt von über 50 Gew.-% SiO_2 eines mittleren Korndurchmessers oberhalb 0,3 mm, einer BET-Oberfläche unter $5 \text{ m}^2/\text{g}$ und einem mittleren Porenvolumens unterhalb 0,01 ml/g, auf welchem, bezogen auf das Gewicht des gesamten Katalysators, mehr als 0,01 Gew.-% von mindestens einem Metall aus der Gruppe der Platinmetalle aufgebracht ist, mit einem wasserstoffhaltigen Gas behandelt.
2. Verfahren nach dem Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gasgemisch bei Temperaturen zwischen 70 und 200°C , insbesondere zwischen 120 und 170°C , behandelt.
3. Verfahren nach dem Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gasgemisch bei Drucken zwischen Normaldruck und 10 atü, insbesondere zwischen 6 und 7 atü, behandelt.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gasgemisch an einem Katalysator, dessen Trägermaterial mindestens 95 Gew.-% SiO_2 enthält, behandelt.
5. Verfahren nach dem Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gasgemisch an einem Katalysator, dessen Trägermaterial Kies enthält, behandelt.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gasgemisch an einem Katalysator, dessen Trägermaterial eine BET-Oberfläche von weniger als $3 \text{ m}^2/\text{g}$ aufweist, behandelt.

- 13 -

609808/1070

2438153

- 3 -

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gasgemisch an einem Katalysator, dessen Trägermaterial einen mittleren Korndurchmesser vorzugsweise von 1 bis 10 mm, insbesondere von 1 bis 5 mm, hat, behandelt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gasgemisch an einem Katalysator, dessen Aktivmetallkomponente Palladium ist, behandelt.
9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man das Gasgemisch an einem Katalysator, der 0,05 bis 0,3 Gew.%, insbesondere 0,12 - 0,18 Gew.% Aktivmetall enthält, behandelt.

9.7.1974

PL/Dr.We-P

609808/1070

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.